

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No. : Not Yet Assigned
Applicant : Toshiya WAKATSUKI et al.
Filed : Concurrently Herewith
Title : HYDROCARBON-REFORMING CATALYST
AND A METHOD OF MANUFACTURING THEREOF

MAIL STOP PATENT APPLICATION
Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450


CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Sir:

Applicants claim priority to Japanese Patent Application Nos. 2002-292714 and 2003-289598 which correspond to the above-identified United States patent application and which were filed in the Japanese Patent Office on October 4, 2002 and August 8, 2003, respectively. The priority benefits provided by Section 119 of the Patent Act of 1952 are claimed for the above application.

Respectfully submitted,

WEBB ZIESENHEIM LOGSDON
ORKIN & HANSON, P.C.

By 

Russell D. Orkin
Registration No. 25,363
Attorney for Applicants
700 Koppers Building
436 Seventh Avenue
Pittsburgh, Pennsylvania 15219-1818
Telephone: 412-471-8815
Facsimile: 412-471-4094
E-mail: webblaw@webblaw.com

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月 4日
Date of Application:

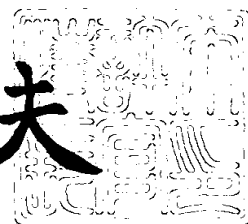
出願番号 特願2002-292714
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-292714]

出願人 石油公団
Applicant(s): 石油資源開発株式会社

2003年 9月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3073633

【書類名】 特許願

【整理番号】 J96312A1

【提出日】 平成14年10月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 3/40

【発明の名称】 触媒およびその製造方法

【請求項の数】 11

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県船橋市三山 1 - 5 - 2 5

 【氏名】 若月 俊也

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市川市平田 2 - 5 - 3

 【氏名】 稲葉 清

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県千葉市稲毛区天台 6 - 9 - 7

 【氏名】 中島 秀幸

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都八王子市東中野 6 0 4

 【氏名】 細谷 榮一

【特許出願人】

 【識別番号】 591062685

 【氏名又は名称】 石油公団

【特許出願人】

 【識別番号】 591090736

 【氏名又は名称】 石油資源開発株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100064908

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒活性成分および担体構成成分が溶解した水溶液に触媒担体を浸漬して、触媒担体に触媒活性成分および担体構成成分を含浸させた後、この触媒担体を乾燥、焼成して、触媒担体に触媒活性成分と担体構成成分との複合酸化物を担持させることを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項 2】 触媒担体を浸漬させる前の水溶液における触媒活性成分と担体構成成分とのモル比（担体構成成分／触媒活性成分）が、0.5～5であることを特徴とする請求項 1 記載の触媒の製造方法。

【請求項 3】 前記触媒活性成分が、コバルトまたはニッケルであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の触媒の製造方法。

【請求項 4】 前記担体構成成分が、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタンから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の触媒の製造方法。

【請求項 5】 前記触媒担体が、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムおよび酸化チタンから選ばれる少なくとも 1 種を含む成型体であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の触媒の製造方法。

【請求項 6】 触媒担体に触媒活性成分と担体構成成分との複合酸化物が担持された触媒であり、

触媒活性成分および担体構成成分が溶解した水溶液に触媒担体を浸漬することによって、触媒活性成分および担体構成成分が含浸した触媒担体を、乾燥、焼成してなることを特徴とする触媒。

【請求項 7】 触媒担体に触媒活性成分と担体構成成分との複合酸化物が担持された触媒であり、

前記複合酸化物が、触媒担体内部よりも触媒担体表面に偏在し、複合酸化物表面の触媒活性成分の微小粒子の粒径が 3.5 nm 未満であることを特徴とする触媒。

【請求項 8】 前記触媒活性成分が、コバルトまたはニッケルであることを

特徴とする請求項 6 または請求項 7 記載の触媒。

【請求項 9】 前記担体構成成分が、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタンから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 6 または請求項 7 記載の触媒。

【請求項 10】 前記触媒担体が、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムおよび酸化チタンから選ばれる少なくとも 1 種を含む成型体であることを特徴とする請求項 6 ないし請求項 7 記載の触媒。

【請求項 11】 請求項 6 ないし 10 いずれか一項に記載の触媒を用いて、炭化水素と改質物質とから合成ガスを得ることを特徴とする合成ガスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、触媒、特に一酸化炭素（CO）と水素（H₂）との混合ガスである合成ガスを、メタンなどの炭化水素と水、二酸化炭素、酸素、空気などの改質物質とから得るためのリホーミング用触媒、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、メタン、天然ガス、石油ガス、ナフサ、重油、原油などの炭化水素と、水、空気、酸素あるいは二酸化炭素の改質物質とを高温で触媒の存在下、反応させて、反応性に富む一酸化炭素と水素とからなる合成ガスを生成するリホーミングが行われており、生成した合成ガスを原料としてメタノールや液体燃料油が製造されている。このリホーミングに使用されるリホーミング用触媒としては、ニッケル／アルミナ触媒、ニッケル／マグネシア／アルミナ触媒などが用いられる。

【0003】

しかしながら、これらのリホーミング用触媒を用いた反応では、例えばメタンと水蒸気とを化学等量反応させようとする、炭素質（カーボン）が触媒上に多量に析出する問題がある。炭素質が触媒上に析出すると、触媒活性の低下や、触

媒の目詰まり・破損等を招く。よって、この炭素質の析出を防止するために大過剰の水蒸気を供給し、リホーミング反応を促進する必要がある。このため、従来のリホーミングにあっては、多量の水蒸気を必要とするためエネルギーコストが嵩み、設備が大型化する不都合があった。

【0004】

大過剰の水蒸気を供給しなくても炭素質の析出を抑制できるリホーミング用触媒の製造方法としては、触媒活性成分（コバルトやニッケル）と、マグネシウム、カルシウムとを特定の比率で含有する水溶液に、炭酸カリウム等の共沈剤を添加して水酸化物の沈澱を生成させ、この沈澱を乾燥、焼成して複合酸化物の顆粒とした後、この顆粒を所定の形状に成型、焼成してリホーミング用触媒を得る共沈法が、特開 2002-126528 号公報（特許文献 1）などに開示されている。この共沈法によって製造されたりホーミング用触媒は、複合酸化物中に触媒活性成分が高分散化されており、炭素質の析出を抑制することができる。

【0005】

しかしながら、このリホーミング用触媒においては、触媒活性成分が成型体の全体にわたって均一に存在しているため、炭化水素および改質物質と接触することのない成型体内部の触媒活性成分が反応に寄与することなく、無駄になっていた。触媒活性成分と、マグネシウム、カルシウムとを含有する水溶液を調製する際に用いられるコバルト、ニッケル、マグネシウム、カルシウム等の硝酸塩は高価なため、反応に寄与することがない部分が多くなるほど、原料コストが高くなるという問題があった。また、共沈法によるリホーミング用触媒の製造には、水溶液調製、沈澱生成、沈澱物熟成、濾過、沈澱物洗浄、沈澱物乾燥、沈澱物焼成、顆粒化、成型、焼成といった多くの工程が必要であった。そのため、共沈法によって製造されたりホーミング用触媒は、製造コストが高いという問題も有していた。

【0006】

原料コスト、製造コストが抑えられたリホーミング用触媒の製造方法としては、触媒活性成分を含有する水溶液に酸化マグネシウムなどを成型した触媒担体を浸漬して、触媒担体に触媒活性成分を含浸させた後、この触媒担体を乾燥、焼成

することによって、触媒担体に触媒活性成分の酸化物を担持させたりホーミング用触媒を得る含浸法が、知られている。

【0007】

しかしながら、この含浸法では、図3に示すように、触媒担体11に含浸、付着された触媒活性成分12が、寄り集まって触媒担体11表面に島状に偏在してしまうため、これを焼成した場合、触媒活性成分の酸化物13もまた、触媒担体11表面に偏在してしまう（なお、焼成の際、触媒担体11表面付近に触媒活性成分の一部が浸透し、触媒担体表面付近は複合酸化物14となっている）。そのため、含浸法によって製造されたりホーミング用触媒は、触媒活性成分の分散性が低く、炭素質が多く析出するといった問題を有していた。

【0008】

【特許文献1】

特開2002-126528号公報（第3-6頁、図1）

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

よって、本発明の目的は、炭化水素に化学等量もしくはそれに近い量の改質物質を加えて合成ガスを製造する際にも炭素質の析出が少なく、長寿命な触媒、およびこのような触媒を低コストで製造することができる製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の触媒の製造方法は、触媒活性成分および担体構成成分が溶解した水溶液に触媒担体を浸漬して、触媒担体に触媒活性成分および担体構成成分を含浸させた後、この触媒担体を乾燥、焼成して、触媒担体に触媒活性成分と担体構成成分との複合酸化物を担持させることを特徴とする。

また、本発明の触媒の製造方法においては、触媒担体を浸漬させる前の水溶液における触媒活性成分と担体構成成分とのモル比（担体構成成分／触媒活性成分）が、0.5～5であることが望ましい。

【0011】

また、本発明の触媒は、触媒担体に触媒活性成分と担体構成成分との複合酸化物が担持された触媒であり、触媒活性成分および担体構成成分が溶解した水溶液に触媒担体を浸漬することによって、触媒活性成分および担体構成成分が含浸した触媒担体を、乾燥、焼成してなることを特徴とするものである。

また、本発明の触媒は、触媒担体に触媒活性成分と担体構成成分との複合酸化物が担持された触媒であり、前記複合酸化物が、触媒担体内部よりも触媒担体表面に偏在し、複合酸化物表面の触媒活性成分の微小粒子の粒径が3.5 nm未満であることを特徴とするものである。

【0012】

また、本発明の合成ガスの製造方法は、本発明の触媒を用いて、炭化水素と改質物質とから合成ガスを得ることを特徴とする。

ここで、前記触媒活性成分としては、コバルトまたはニッケルが挙げられる。

また、前記担体構成成分としては、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタンから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

また、前記触媒担体としては、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムおよび酸化チタンから選ばれる少なくとも1種を含む成型体が挙げられる。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の触媒は、触媒担体に触媒活性成分と担体構成成分との複合酸化物が担持された触媒であり、前記触媒活性成分が高分散化した複合酸化物が、触媒担体内部よりも触媒担体表面に偏在しているものである。このような触媒は、後述の含浸法によって、触媒活性成分および担体構成成分が含浸した触媒担体を、乾燥、焼成することによって得ることができる。

【0014】

本発明における触媒活性成分は、触媒の用途に応じて適宜選択されるものであり、触媒活性を有するものであれば特に限定はされない。リホーミング用触媒の触媒活性成分としては、コバルト、ニッケルが挙げられ、いずれも好適に用いる

ことができる。

【0015】

触媒活性成分の担持量は、特に限定はされないが、リホーミング用触媒において、好ましくは、触媒の金属元素中 0.5～15mol% である。触媒活性成分の担持量が 0.5mol% 未満では、触媒活性成分の含有量が少なすぎて触媒活性が低く、15mol% を超えると、後述する高分散化が阻害されて、炭素質析出抑制効果が十分得られないおそれがある。

ここで、触媒活性成分の担持量は、蛍光 X 線分析や原子吸光分析等で測定することができる。

【0016】

本発明における担体構成成分とは、それ単独では触媒活性を有さず、触媒活性成分を担持する担体を構成するために通常、用いられている成分である。本発明における担体構成成分は、後述の触媒担体を構成する成分と同じものであっても、異なるものであってもよい。

本発明における担体構成成分は、触媒の用途に応じて適宜選択されるものであり、特に限定はされない。リホーミング用触媒の担体構成成分としては、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタンから選ばれる少なくとも 1 種が挙げられる。

【0017】

本発明における触媒担体は、触媒の用途に応じて適宜選択されるものであり、触媒活性成分と担体構成成分との複合酸化物を担持できるものであれば特に限定はされない。リホーミング用触媒の触媒担体としては、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムおよび酸化チタンから選ばれる少なくとも 1 種を含む成型体が挙げられる。なお、リホーミング用触媒の触媒担体には、シリカが含まれていないことが好ましい。シリカは、合成ガスの製造の際に、一酸化炭素によって還元され、これが昇華することで触媒担体から抜け出すため、触媒担体の強度が低下してしまう。

ここで、触媒担体を構成する成分は、前述の担体構成成分と必ずしも同じものでなくてもよい。例えば、リホーミング用触媒の場合、酸化アルミニウムの成型

体からなる触媒担体に、コバルトとマグネシウムとの複合酸化物 (CoO-MgO) を担持させても構わない。

【0018】

触媒担体は、例えば前記酸化物を成型、焼成したものであり、無数の細孔を有しているものである。触媒担体の細孔容積、すなわち触媒担体の空隙率が小さいほど触媒活性成分の担持量が少なくなり、一方、触媒担体の空隙率が大きいほど触媒担体の強度が低下する。したがって、触媒担体の空隙率は、触媒活性成分の担持量と触媒担体の強度とのバランス考えて適宜、設定される必要がある。

【0019】

本発明における複合酸化物とは、担体構成成分の酸化物が結晶構造、例えば MgO の場合、岩塩型結晶構造をとり、その格子に位置する Mg 原子の一部が触媒活性成分、例えば Co に置換した一種の固溶体であって、単相をなすものであり、各元素の単独の酸化物の混合物を言うものではない。そして、本発明の触媒では、触媒活性成分 (Co) がこの複合酸化物中で高分散状態となっている。

【0020】

本発明における分散とは、一般に触媒分野で定義されているものであって、例えば「触媒講座 第5巻 触媒設計」第141頁（触媒学会編、講談社刊）などにあるように、担持された金属の全原子数に対する触媒表面に露出している原子数の比として定められるものである。

【0021】

これを、図1の模式図によって具体的に説明すると、触媒担体（図示略）に担持された複合酸化物21の表面には活性中心となる半球状などの微小粒子22、22・・・が無数存在しており、この微小粒子22は、後述する活性化（還元）処理後では触媒活性成分の金属元素またはその化合物からなっている。この微小粒子22をなす触媒活性成分の金属元素またはその化合物の原子数をAとし、これらの原子のうち微小粒子22の表面に露出している原子の数をBとすると、 B/A が分散度となる。

【0022】

触媒反応に関与するのは、微小粒子22の表面に露出している原子であると考え

えれば、分散度が 1 に近いものは多くの原子がその表面に分布することになって、活性中心が増加し、高活性となりうると考えられる。また、微小粒子 2 2 の粒径が限りなく小さくなれば、微小粒子 2 2 をなす原子の大部分は、微小粒子 2 2 表面に露出することになって、分散度は 1 に近づく。したがって、微小粒子 2 2 の粒径が分散度を表す指標にもなりうる。

【 0 0 2 3 】

本発明の触媒においては、微小粒子 2 2 の径は種々の測定法、例えば X 線回折法などの測定限界の 3. 5 nm 未満であり、このことから分散度が高く、高分散状態であると言えることができる。このため、反応に関与する触媒活性成分（コバルトなど）の原子数が増加し、高活性となって、反応が化学量論的に進行し、炭素質（カーボン）の析出が抑制される。

【 0 0 2 4 】

以上説明した触媒にあつては、触媒担体に触媒活性成分と担体構成成分との複合酸化物が担持されたものであるもので、複合酸化物中に触媒活性成分が高分散化しており、炭化水素に化学等量もしくはそれに近い量の改質物質を加えて合成ガスを製造する際にも炭素質の析出量が少なく、長寿命である。

また、本発明の触媒にあつては、前記複合酸化物が、触媒担体内部よりも触媒担体表面に偏在しているので、触媒活性成分を効率よく反応に寄与させることができ、触媒活性成分の担持量を従来の共沈法によって製造される触媒よりも少なくすることができる。このことにより、原料コストを抑えることができ、本発明の触媒は低価格となる。

【 0 0 2 5 】

次に、本発明の触媒の製造方法について説明する。

本発明の触媒の製造方法は、基本的には含浸法であるが、触媒担体に触媒活性成分および担体構成成分を同時に含浸させる点で、従来の含浸法とは大きく異なる。

【 0 0 2 6 】

本発明の触媒は、触媒活性成分および担体構成成分を水に溶解させて水溶液を調製し、この水溶液に触媒担体を浸漬して、触媒担体に触媒活性成分および担体

構成成分を含浸、付着させた後、この触媒担体を乾燥、焼成して、触媒担体に触媒活性成分と担体構成成分との複合酸化物を担持させることにより製造される。

【0 0 2 7】

触媒担体を浸漬させる水溶液は、触媒活性成分および担体構成成分、例えばコバルト、マグネシウム等の酢酸塩などの有機塩や、コバルト、マグネシウム等の硝酸塩などの無機塩といった水溶性塩類を、所望の比率で水に完全に溶解させることによって得られる。

【0 0 2 8】

ここで、触媒担体を浸漬させる前の水溶液における触媒活性成分と担体構成成分とのモル比（担体構成成分／触媒活性成分）は、0.5～5であることが好ましい。触媒活性成分と担体構成成分とのモル比を0.5以上とすることにより、触媒活性成分が寄り集まることなく、複合酸化物中に分散されやすくなる。ただし、担体構成成分と触媒担体の金属元素が同じ場合、例えば、水溶液中に Mg^{+} が溶解し、触媒担体が MgO である場合、水溶液中の触媒活性成分と担体構成成分とのモル比が5を超えると、触媒担体の MgO が水溶液中に Mg^{+} として溶け出す量が多くなり、触媒担体の強度が低下するおそれがある。

【0 0 2 9】

触媒活性成分および担体構成成分が溶解した水溶液に触媒担体を浸漬させる時間は、特に限定はされないが、通常5～60分の範囲である。浸漬時間が5分未満では、触媒活性成分および担体構成成分の触媒担体への含浸が不十分となるおそれがあり、60分を超えると、触媒担体を構成している酸化物の水酸化物が多く発生するおそれがある。

【0 0 3 0】

触媒活性成分および担体構成成分が含浸した触媒担体を乾燥する際の乾燥温度は、特に制限はないが、100℃以上とすることが好ましい。乾燥時間についても、特に制限はなく、乾燥は、触媒担体から水分がほぼ完全に抜けるまで行われる。

【0 0 3 1】

触媒活性成分および担体構成成分が含浸した触媒担体の焼成は、通常、700

～1300℃、好ましくは900～1300℃、より好ましくは1050～1300℃で、1～20時間行われる。この焼成によって、触媒担体に含浸された触媒活性成分および担体構成成分が酸化物となり、目的の触媒を得ることができる。焼成温度が700℃未満では、炭素質（カーボン）析出を抑制できる触媒が得られない場合がある。一方、1300℃を超えると、触媒活性が著しく低下する場合がある。また、焼成は、空気中の他、不活性雰囲気中で行ってもよい。

【0032】

このような触媒の製造方法にあつては、図2に示すように、触媒担体31に触媒活性成分32および担体構成成分33を含浸、付着させた後、この触媒担体31を乾燥、焼成して、触媒担体31に触媒活性成分と担体構成成分との複合酸化物21を担持させているので、従来の含浸法のように触媒活性成分が寄り集まって島状に偏在化することなく、複合酸化物中に高分散化された状態で、触媒活性成分を触媒担体表面に広く分布させることができる。（なお、焼成の際、触媒担体31表面付近に触媒活性成分の一部が浸透し、触媒担体表面付近もまた複合酸化物21となっている。）

【0033】

また、触媒担体に触媒活性成分および担体構成成分を同時に含浸させているので、触媒活性成分が高分散化した複合酸化物を、触媒担体内部よりも触媒担体表面に偏在させて担持させることができる。これにより、得られる触媒における触媒活性成分の担持量を従来の共沈法によって製造される触媒よりも少なくすることができ、原料コストを抑えることができる。

また、製造工程が、従来の共沈法よりも少なくなるので、製造コストを低く抑えることができる。

【0034】

次に、本発明の触媒を用いて合成ガスを製造する方法について説明する。

まず、あらかじめリホーミング用触媒の活性化処理を行う。この活性化処理は、触媒を水素ガスなどの還元性気体の存在下で、500～1000℃、好ましくは600～1000℃、さらに好ましくは650～1000℃の温度範囲で0.5～30時間程度加熱することによって行われる。還元性気体は窒素ガスなどの

不活性ガスで希釈されていてもよい。この活性化処理をリホーミング反応を行う反応器内で行うこともできる。この活性化処理により、図1での複合酸化物21表面の微小粒子22, 22・・・が還元されて触媒活性成分の金属元素またはその化合物となり、触媒活性が発現する。本発明における活性化処理は、従来のCo酸化物系触媒およびNi酸化物系触媒の活性化よりも高温で行う。従来のこれらの触媒ではすべて500℃未満で行われており、本発明の触媒においては、このような高温での活性化処理も高分散化に寄与している可能性がある。

【0035】

合成ガスの原料となる炭化水素としては、天然ガス、石油ガス、ナフサ、重油、原油などや石炭、コールサンドなどから得られた炭化水素などが用いられ、その一部にメタンなどの炭化水素が含有されていれば、特に限定されることはない。これらは2種以上が混合されていてもよい。また、改質物質としては、水（水蒸気）、二酸化炭素、酸素、空気などが用いられ、2種以上が混合されていてもよい。

【0036】

反応に際しての炭化水素と改質物質との供給割合は、炭化水素中の炭素原子の数を基準とするモル比で表して、改質物質／炭素比＝0.3～100（モル比）、好ましくは0.3～10、さらに好ましくは0.5～3とされ、本発明では、改質物質を大過剰に供給する必要はない。炭化水素と改質物質との混合気体には、希釈剤として窒素などの不活性ガスを共存させてもよい。

【0037】

具体的な反応としては、上述のリホーミング用触媒を充填した反応管に、炭化水素と改質物質とからなる原料ガスを供給し、温度500～1000℃、好ましくは600～1000℃、さらに好ましくは650～1000℃の温度条件で、圧力条件が0.1～10MPa、好ましくは0.1～5MPa、さらに好ましくは0.1～3MPaの範囲で反応を行う。原料ガスの空間速度（GHSV：原料ガスの供給速度を体積換算の触媒量で除した値）は、500～200000h⁻¹、好ましくは1000～100000h⁻¹、さらに好ましくは1000～70000h⁻¹の範囲とすることが望ましい。

【0038】

このような合成ガスの製造方法にあつては、触媒活性成分が高分散化している触媒を用いているので、高活性であり、しかも、メタンなどの炭化水素と水蒸気などの改質物質とを化学等量もしくはそれに近い量で反応させても、炭素質（カーボン）の析出を抑制でき、効率よく長時間連続して合成ガスを製造できる。また、低コストの触媒を用いているので、合成ガス製造プロセス全体のコストを低く抑えることができる。

【0039】

【実施例】

以下、実施例を示す。

[実施例 1]

酸化マグネシウムを、中心軸に貫通孔を有する円柱状に成型して触媒担体をあらかじめ用意した。この触媒担体 10 kg を、硝酸コバルト六水和物 3 mol % および硝酸マグネシウム六水和物 6 mol % (Mg/Co モル比 = 2) の水溶液 20 L に 30 分間浸漬した。ついで、空气中、120℃で 12 時間以上乾燥した。浸漬、乾燥の操作を、触媒活性成分 (Co) の担持量が 3 mol % になるように、合計 3 回繰り返した。その後、空气中、1250℃で 5 時間焼成して触媒を得た。

【0040】

この触媒 4 L を内径 50 mm、有効長さ 2000 mm の流通式反応管に充填して反応器とした。この反応器に、あらかじめ水素を温度 850℃で流して触媒の活性化を行った後、メタンと二酸化炭素とスチームとを以下の条件で送り込んだ（各比における炭素は、メタン中の炭素原子のモル数である）。なお、反応器出口の温度を 900℃、反応器内の圧力を 20.26 kg/cm² (2.0 MPa) とした。

【0041】

条件：スチーム／炭素比 = 1.0 (モル比)、二酸化炭素／炭素比 = 0.4 (モル比)、(二酸化炭素 + スチーム)／炭素比 = 1.4 (モル比)、メタン供給量 = 5.0 Nm³ / 時間、スチーム供給量 = 5.0 Nm³ / 時間、二酸化炭素

供給量 = $2.0 \text{ Nm}^3 / \text{時間}$ 、 $\text{GHSV} = 3000 \text{ h}^{-1}$ 、反応器入口温度 = 550°C 。

【0042】

反応 50 時間目における触媒上への炭素析出量を表 1 に示した。ここで、炭素析出量は、熱重量分析で測定した。

また、触媒の製造コストを表 2 に示した。

【0043】

[比較例 1]

硝酸コバルト六水和物 1.62 kg および硝酸マグネシウム六水和物 27.1 kg を水 50 L に溶解した。ついで、溶液温度を 50°C に保ちながら、この水溶液に 2 mol/L 炭酸カルシウム水溶液 59 L を加えることによって、混合溶液の pH を 9 にし、コバルト、マグネシウムの 2 成分を含む沈澱物を生成させた。沈澱物を濾過によって採取し、洗浄した。この沈澱物を空气中、 120°C で 12 時間以上乾燥した。ついで、これを空气中、 450°C で 4 時間焼成して一時焼成物を得た。これを中心軸に貫通孔を有する円柱状に成型し、その後 1250°C で 5 時間焼成して触媒を得た。

この触媒を用いて、実施例 1 と同様にして、合成ガスの製造を行った。反応 50 時間目における触媒上への炭素析出量を表 1 に示した。また、触媒の製造コストを表 2 に示した。

【0044】

[比較例 2]

酸化マグネシウムを、中心軸に貫通孔を有する円柱状に成型して触媒担体をあらかじめ用意した。この触媒担体 10 kg を、硝酸コバルト六水和物 $3 \text{ mol}\%$ の水溶液に 30 分間浸漬した。ついで、空气中、 120°C で 12 時間以上乾燥した。浸漬、乾燥の操作を、触媒活性成分 (Co) の担持量が $3 \text{ mol}\%$ になるように、合計 2 回繰り返した。その後、空气中、 1250°C で 5 時間焼成して触媒を得た。

この触媒を用いて、実施例 1 と同様にして、合成ガスの製造を行った。反応 50 時間目における触媒上への炭素析出量を表 1 に示した。また、触媒の製造コス

トを表2に示した。

【0045】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2
炭素析出量 (質量%)	0.70	0.51	10.69

【0046】

【表2】

	実施例1	比較例1	比較例2
製造コスト*	0.4	1	0.4

*: 比較例1を基準(=1)とした場合の相対値

【0047】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の触媒は、触媒担体に触媒活性成分と担体構成成分との複合酸化物が担持された触媒であり、前記複合酸化物が、触媒担体内部よりも触媒担体表面に偏在し、複合酸化物中の触媒活性成分の微小粒子の粒径が3.5 nm未満であるものであるものであるので、炭化水素に化学等量もしくはそれに近い量の改質物質を加えて合成ガスを製造する際にも炭素質の析出が少なく、長寿命である。しかも原料コストが抑えられ、低価格で供給できる。

また、本発明の触媒は、触媒担体に触媒活性成分と担体構成成分との複合酸化物が担持された触媒であり、触媒活性成分および担体構成成分が溶解した水溶液に触媒担体を浸漬することによって、触媒活性成分および担体構成成分が含浸した触媒担体を、乾燥、焼成してなるものであるものであるので、触媒活性成分が高分散化し

た複合酸化物が、触媒担体内部よりも触媒担体表面に偏在しており、炭化水素に化学等量もしくはそれに近い量の改質物質を加えて合成ガスを製造する際にも炭素質の析出が少なく、長寿命である。しかも原料コストが抑えられ、低価格で供給できる。

【0048】

また、本発明の触媒の製造方法は、触媒活性成分および担体構成成分が溶解した水溶液に触媒担体を浸漬して、触媒担体に触媒活性成分および担体構成成分を含浸させた後、この触媒担体を乾燥、焼成して、触媒担体に触媒活性成分と担体構成成分との複合酸化物を担持させる方法であるので、本発明の触媒を低コストで製造することができる。

また、本発明の触媒の製造方法において、触媒担体を浸漬させる前の水溶液における触媒活性成分と担体構成成分とのモル比（担体構成成分／触媒活性成分）が、0.5～5であれば、触媒活性成分が複合酸化物中に高分散化し、かつ高強度の触媒を得ることができる。

【0049】

また、本発明の合成ガスの製造方法は、本発明の触媒を用いて、炭化水素と改質物質とから合成ガスを得る方法であるので、効率よく長時間連続して低コストで合成ガスを製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の触媒における複合酸化物の表面状態を示す模式図である。

。

【図2】 本発明の触媒の製造方法における触媒担体表面の変化を示す模式図である。

【図3】 従来の触媒の製造方法における触媒担体表面の変化を示す模式図である。

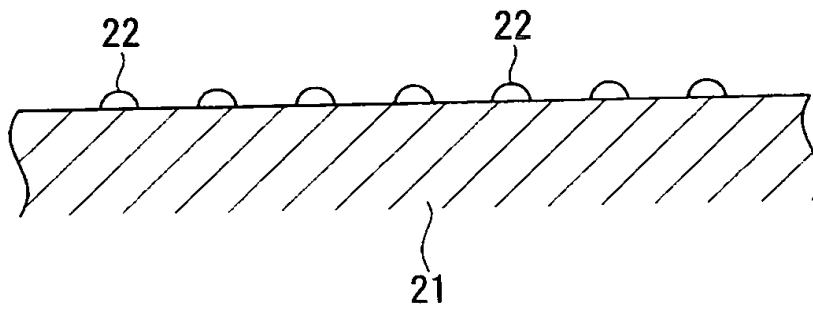
【符号の説明】

21 複合酸化物

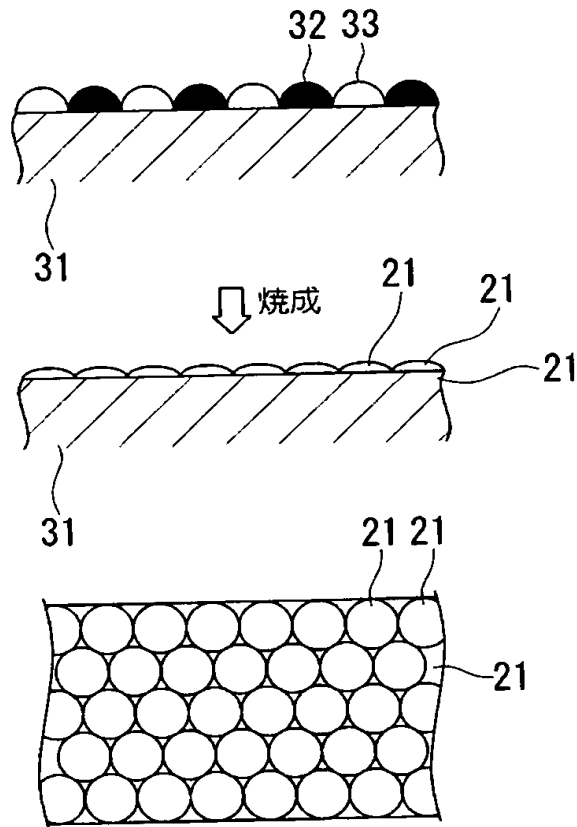
31 触媒担体

【書類名】 図面

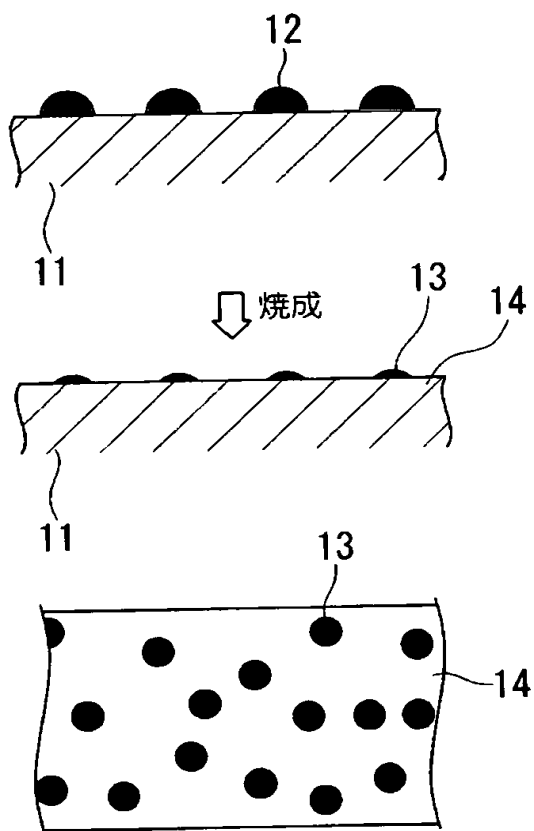
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 炭化水素に化学等量もしくはそれに近い量の改質物質を加えて合成ガスを製造する際にも炭素質の析出が少なく、長寿命な触媒、およびこのような触媒を低コストで製造することができる製造方法を提供する。

【解決手段】 触媒担体 3 1 に触媒活性成分と担体構成成分との複合酸化物 2 1 が担持された触媒であり、前記複合酸化物 2 1 が、触媒担体 3 1 内部よりも触媒担体 3 1 表面に偏在している触媒；触媒活性成分および担体構成成分が溶解した水溶液に触媒担体を浸漬して、触媒担体に触媒活性成分および担体構成成分を含浸させた後、この触媒担体を乾燥、焼成して、触媒担体に触媒活性成分と担体構成成分との複合酸化物を担持させることを特徴とする触媒の製造方法。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 2 - 2 9 2 7 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 1 0 6 2 6 8 5]

1 . 変更年月日

1 9 9 1 年 2 月 1 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区内幸町 2 丁目 2 番 2 号

氏 名

石油公団

.

.

-

-

特願 2 0 0 2 - 2 9 2 7 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 1 0 9 0 7 3 6]

1 . 変更年月日

1 9 9 5 年 3 月 2 8 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都品川区東品川二丁目 2 番 2 0 号

氏 名

石油資源開発株式会社